

554054

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096712 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01G 23/00 (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005824
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-121284 2003 年 4 月 25 日 (25.04.2003) JP
特願 2003-380777
2003 年 11 月 11 日 (11.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北
浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梅田 鉄
(UMEDA, Tetsu) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市
梅園 2-1-3-1-5-304 Ibaraki (JP). 内田 義
男 (UCHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つく
ば市梅園 2-1-3-1-2-302 Ibaraki (JP). 渋
田 匠 (SHIBUTA, Takumi) [JP/JP]; 〒2990125 千葉県
市原市有秋台西 1-9-523 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BARIUM TITANATE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チタン酸バリウム粉末およびその製造方法

(57) Abstract: A barium titanate powder and its production method are disclosed. The barium titanate powder has a perovskite structure, and the ratio between the length of axis a and that of axis c (c/a) in the perovskite structure is not less than 1.008. The ratio of the average particle diameter (d) measured by a laser scattering method to the BET specific surface area equivalent diameter (D) (d/D) is not less than 1 but not more than 1.5. The method for producing such a barium titanate powder comprises the following steps (1) and (2): (1) a step for heating a mixture containing a titanium compound and a barium compound in a gas atmosphere containing a halogen at such a temperature that is about 200°C or higher but lower than the temperature at which barium titanate is formed; and (2) a step for firing the thus-heated mixture in an atmosphere substantially containing no halogen at such a temperature at which barium titanate is formed or higher.

(57) 要約: チタン酸バリウム粉末およびその製造方法。チタン酸バリウム粉末は、ペロブスカイト構造をもち、ペロブスカイト構造における a 軸と c 軸の長さの比 c/a が 1.008 以上であり、かつレーザー散乱法で測定した平均粒子径 d と、BET 比表面積相当径 D の比 d/D が 1 以上、1.5 以下である。チタン酸バリウム粉末の製造方法は、工程 (1) および (2) を含む。(1) チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を、ハロゲンを含むガス雰囲気下、約 200°C 以上、チタン酸バリウムが生成する温度未満の条件で加熱する工程、(2) 加熱して得られた混合物を、ハロゲンを実質的に含まない雰囲気下、チタン酸バリウムが生成する温度以上の条件で焼成する工程。

WO 2004/096712 A1

明 細 書

チタン酸バリウム粉末およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、チタン酸バリウム粉末およびその製造方法に関する。

背景技術

チタン酸バリウムは、積層コンデンサの誘電体として広く用いられている。

10 チタン酸バリウムを用いた積層コンデンサは、チタン酸バリウムからなる誘電体層と、その誘電体層に電圧を印加するための電極層を有し、かつ誘電体層と電極層は交互に積層されている。積層コンデンサの製造は、チタン酸バリウム粉末からなる層と、電極層を積層し、これを約1400℃で焼結する方法により行われている。

15 従来、電極層の材料として高価な白金族元素が用いられてきたが、コスト削減の観点から、ニッケルなどの安価な金属の適用が検討されている。

しかし、ニッケルの融点（1450℃）は白金族元素（白金の融点：1770℃）に比べて低温であるので、従来の焼結温度ではニッケルが拡散して積層コンデンサを形成することが困難であった。

20 一方、焼結温度を下げると、高密度の、チタン酸バリウムからなる誘電体層を形成することが困難になる。

従って、低温（例えば、1100～1200℃）で焼結した場合でも、高密度の誘電体層を形成することができるチタン酸バリウム粉末の開発が要望されている。

25 発明の開示

本発明者らは、低温焼結性に優れたチタン酸バリウム粉末について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ペロブスカイト構造をもち、ペロブスカイト構造における

a 軸と c 軸の長さの比 c/a が 1.008 以上であり、かつレーザー散乱法で測定した平均粒子径 d と、BET 比表面積相当径 D の比 d/D が 1 以上、1.5 以下であるチタン酸バリウム粉末を提供する。

5 また本発明は、工程 (1) および (2) を含むチタン酸バリウム粉末の製造方法を提供する。

(1) チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を、ハロゲンを含むガス雰囲気下、約 200℃ 以上、チタン酸バリウムが生成する温度未満の条件で加熱する工程、

10 (2) 加熱して得られた混合物を、ハロゲンを実質的に含まない雰囲気下、チタン酸バリウムが生成する温度以上の条件で焼成する工程。

本発明のチタン酸バリウム粉末は、低温焼結性に優れ、積層コンデンサ用高密度誘電体の原料として有用である。

また、本発明の製造方法によれば、このようなチタン酸バリウム粉末が容易に得られる。

15

発明を実施するための形態

本発明のチタン酸バリウム粉末は、ペロブスカイト構造をもち、ペロブスカイト構造における a 軸と c 軸の長さの比 c/a が 1.008 以上である。

20 また、本発明のチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径 d と、BET 比表面積相当径 D の比 d/D が 1 以上、1.5 以下である。 d/D の上限は、好ましくは 1.3 であり、さらに好ましくは 1.2 である。

本発明のチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径が小さいものが好ましく、例えば 0.3 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が小さいチタン酸バリウム粉末は、厚みが薄い (例えば、1~2 μm) 誘電体層を形成するための原料として好適に用いられる。誘電体層の厚みを薄くした積層コンデンサは、単位体積あたりの電気容量が高くなるので、好ましい。なお、本発明で得られるチタン酸バリウム粉末の平均粒子径は、通常、約 0.05 μm 以上である。

本発明のチタン酸バリウム粉末は、粒子の平均密度が 5.8 g/cm^3 以上で

あることが好ましい。粒子の平均密度が低いチタン酸バリウム粉末では、個々の粒子が空隙を有しているか、または水酸基を有していると推察される。

また、本発明のチタン酸バリウム粉末は、軽装嵩密度が高いことが好ましく、例えば 1.4 g/cm^3 以上であることが好ましい。さらに、チタン酸バリウム粉末は、重装嵩密度が高いことが好ましく、例えば 1.8 g/cm^3 以上であることが好ましい。一方、チタン酸バリウム粉末の軽装嵩密度の上限は特に限定されないが、約 2 g/cm^3 である。また、チタン酸バリウム粉末の重装嵩密度の上限も、特定限定されないが、約 2.5 g/cm^3 である。

チタン酸バリウム粉末、溶媒および分散剤を混合し、得られたスラリーからシートを成形し、これを焼成して誘電体層を得る方法（ドクターブレード法）では、上述の c/a 、 d/D 、軽装嵩密度及び重装嵩密度をもつチタン酸バリウム粉末が、低温焼結でも高密度の焼結体を得られ、また溶媒の使用量を減らせるという観点から、原料として好適に用いられる。ドクターブレード法で用いる溶媒は、例えば、トルエン、エタノール、アセトンのような有機溶媒；アンモニア、炭酸アンモニア、炭酸水素アンモニウムのようなアルカリにより pH を調節した水などである。分散剤は、例えば、カチオン系、アニオン系、ポリエステル系、ポリカルボン酸アミン系、ビニル系の化合物などである。超音波分散機、ボールミル、振動ミル、ロッドミルのような装置を用いる混合により、チタン酸バリウム粉末を解砕してもよい。

また、このチタン酸バリウム粉末は、ビルドアップ基板用の原料としても好適に用いられる。ビルドアップ基板は、近年開発されたものであり、チタン酸バリウムのような粉末と樹脂を混練、成形することにより得られる。

前述のように、本発明のチタン酸バリウム粉末は、低温焼結性に優れるだけでなく、分散性、充填性も良好である。さらに、本発明のチタン酸バリウム粉末から、平滑な表面をもつ焼結体（例えば、表面に大きさ $0.5 \mu\text{m}$ 以上の空孔または突起が存在しないもの）が得られるので、このチタン酸バリウム粉末は、誘電体フィルター、PDP 表示電極の絶縁体、無機 EL の誘電体層等の原料として有用である。

本発明のチタン酸バリウム粉末は、例えば、以下に示す工程（１）および（２）を含む製造方法により得られる。

（１）チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を、ハロゲンを含むガス雰囲気下、約 200℃以上、チタン酸バリウムが生成する温度未満の条件で加熱する

5 工程、

（２）加熱して得られた混合物を、チタン酸バリウムが生成する温度以上の条件で焼成する工程。

10 工程（１）に用いる混合物に含まれるチタン化合物は、後述する焼成によりバリウム化合物と反応してチタン酸バリウムを生成し得るものであればよく、例えば、チタンの酸化物、水酸化物または水酸化物ゲル等であり、例えば、二酸化チタン、四塩化チタンの中和析出物（水酸化チタンまたは水酸化物ゲル）が挙げられる。工程（１）に用いる混合物に含まれるバリウム化合物は、後述する焼成により、前記チタン化合物と反応してチタン酸バリウムを生成し得るものであれば
15 よく、例えば、バリウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物またはカルボン酸塩等であり、例えば、炭酸バリウム、水酸化バリウム、酢酸バリウムが挙げられる。

また、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物として、チタンとバリウムの多成分系化合物を用いてもよい。このような多成分系化合物の例には、蔞酸チタニルバリウム四水和物が挙げられる。

20 工程（１）に用いる混合物は、チタン化合物、バリウム化合物またはチタンとバリウムの多成分系化合物の他に、チタン酸バリウムの結晶性を向上させるための助剤（フラックス）を含むものであってもよい。助剤としては、例えば、ホウ酸塩、アンモニウム塩が挙げられる。

前記の混合物は、例えば、チタン化合物、バリウム化合物及び任意の助剤を、
25 乾式または湿式にて、混合する方法により調製すればよい。さらに、得られた混合物は、必要に応じて、粉碎してもよい。混合は、通常、ボールミル、振動ミル、ヘンシェルミキサー、バーチカルグラニュレーター、ダイナミックミルのような装置を用いて行えばよい。また、粉碎は、ボールミル、振動ミル、ダイナミッ

クミル等を用いて行えばよい。混合と粉碎を同じ装置で行えることから、混合および粉碎はボールミル、振動ミル等を用いて行うことが好ましい。

工程（１）の加熱は、ハロゲンを含むガス雰囲気下で行われる。このときのハロゲンは、塩素、臭素およびヨウ素であり、好ましくは塩素である。ハロゲンを含むガスの例としては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 のような分子状ハロゲン、 HCl 、 HBr 、 HI のようなハロゲン化水素、ハロゲン化物等が挙げられる。これらのうち、好ましくは分子状ハロゲン、ハロゲン化水素であり、さらに好ましくはハロゲン化水素であり、特に好ましくは塩化水素である。

- 5 雰囲気中のハロゲン濃度は、通常約 0.5 体積%以上、好ましくは約 1 体積%以上、さらに好ましくは約 3 体積%以上であり、また通常約 50 体積%以下、好ましくは約 30 体積%以下、さらに好ましくは約 20 体積%以下である。雰囲気には、通常、窒素、酸素、空気、アルゴンのような、ハロゲンガス以外のガスが含まれる。加熱雰囲気の全圧は、通常、約 0.1 MPa 以上、約 1 MPa 以下である。
- 10
- 15

また、工程（１）の加熱は、約 200℃以上であり、チタン酸バリウムの生成温度未満の温度範囲にて行なわれる。加熱温度は、好ましくは約 300℃以上、さらに好ましくは約 500℃以上であり、また約 800℃未満、さらに好ましくは約 700℃以下である。加熱時間は、通常約 1 分以上、約 10 時間以下である。

20

工程（２）の焼成は、前記の加熱と異なり、ハロゲンを実質的に含まない雰囲気下で行われる。このときのハロゲンは、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素であり、これらの濃度は、通常、約 0.1 体積%以下である。焼成雰囲気の全圧は、通常、約 0.1 MPa 以上、約 1 MPa 以下である。

- 25 焼成温度は、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物からチタン酸バリウムが生成する温度以上であればよく、例えば約 800℃以上である。焼成温度の上限は特に限定されないが、通常約 1000℃である。焼成時間は、チタン酸バリウムの生成が十分に進行する時間であればよく、焼成温度により異なるが、通

常約10分以上、約10時間以下である。なお、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物からチタン酸バリウムが生成する温度は、熱分析(TG-DTA)により求められる吸発熱曲線のピーク位置から求めればよい。

- 5 工程(1)および工程(2)は、例えば、炉に、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を炉内で昇温しながら、前記加熱の温度範囲(例えば、200℃以上、800℃未満)のとき、ハロゲンを含むガスを炉内に導入して、混合物をハロゲン含有ガス雰囲気下で加熱し、次いで、ハロゲンを含まないガス(例えば、空気)により炉内のガスを置換した後、混合物をチタン酸バリウムが生成する
- 10 温度(例えば、800℃)まで昇温して、焼成する方法で行ってもよい。

- 工程(2)で得られるチタン酸バリウム粉末は、洗浄することが好ましい。洗浄は、例えば、水、炭酸塩の水溶液、好ましくは炭酸塩の水溶液である。洗浄により、チタン酸バリウム粉末の粒子表面の付着物(加熱のときの雰囲気ガスであるハロゲンまたはその化合物などが残留したもの)を除去することができる。洗浄した粉末は、再焼成することが好ましい。再焼成は、例えば、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のようなハロゲンを実質的に含有しない雰囲気(例えば、空気)
- 15 下、800℃以上、1100℃以下の温度で行えばよい。再焼成の雰囲気は、ハロゲン濃度が、通常、約0.1体積%未満であり、全圧が、通常、約0.1MPa以上、約1MPa以下である。
- 20

工程(2)で得られたチタン酸バリウム粉末または上記洗浄、再焼成された粉末を、さらに、分級や粉砕してもよい。

- 前記の製造方法により得られるチタン酸バリウム粉末は、通常、微粒であり、
- 25 一次粒子が容易に分散するものである。すなわち、このチタン酸バリウム粉末は、凝集粒子が少なく、たとえ凝集粒子があっても、凝集の程度は低いため、凝集粒子を壊すために必要な粉砕エネルギーは小さく、ボールミルや振動ミルを用いる短時間の粉砕により凝集粒子を減少させることができる。また、強く凝集した

粒子を含む粉末を強力に粉碎すると、ボールミルや振動ミルに入れられた媒体が破損して、破片が混入したり、また、ミルパッキングによって粒子が再凝集して粗大粒子が発生したりすることがあるが、本発明の製造方法により得られるチタン酸バリウム粉末を用いると、これらの発生を抑制することができる。

5

実施例

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。チタン酸バリウム粉末の物性は以下の方法により測定した。

10 結晶相、 c/a :

X線回折測定装置（“RINT型”、リガク製）を用いてX線回折パターンを求め、結晶相を同定した。また、得られたX線回折パターンをリートベルト法により解析し、 a 軸および c 軸の長さを算出し、 c/a を求めた。

15 平均粒子径 d (μm) :

粉末を0.2重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に分散させ、超音波処理した後、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置（“マスターサイザー2000型”、マルバーン製）を用いて測定した。

20 BET比表面積相当径 D (μm) :

BET1点法によるBET比表面積測定装置（“フローソープII2300型”、島津製作所製）により測定したBET比表面積から、次式により算出した。

$6 / [\text{チタン酸バリウムの理論密度}(\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{BET比表面積}(\text{m}^2/\text{g})]$
理論密度として、正方晶チタン酸バリウムの密度である $6.02 \text{ g}/\text{cm}^3$ を用

25

いた。

粒子密度(g/cm^3) :

試料を 120°C で乾燥した後、成形圧 $300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で一軸成形してペレ

ットを得、このペレットについて密度測定装置（“ウルトラピクノメータUPY-4型”、ユアサアイオニクス製）を用いて測定した。

軽装嵩密度、重装嵩密度(g/cm^3):

- 5 試料50 gを100 mLガラス製メスシリンダーに入れて、試料の見掛け体積 V_L を測定した。重量 W ($=50 \text{ g}$) と体積 V_L から軽装嵩密度 ($=W/V_L$) を算出した。

- 次に、試料を入れたメスシリンダーを高さ5 cmから100回落下させてタッピングを行なって、試料の見掛け体積 V_p を測定した。重量 W ($=50 \text{ g}$) と体積 V_p から重装嵩密度 ($=W/V_p$) を算出した。タッピングの途中において、
10 メスシリンダー内の試料体積の減少は止まり、試料体積は一定値を示した。

原子比Ba/Ti:

- 試料と標準試料について、蛍光X線分析装置（“PW1480型”、フィリップス製）を用いて、それぞれ、BaとTiのピーク強度を測定した。（組成が化学分析により求められ、組成が既知である）標準試料について、検量線を作成し、
15 それから試料のBa/Ti比を求めた。

ハロゲン（塩素）含有量 (ppm):

- 20 試料と標準試料について、蛍光X線分析装置（“PW1480型”、フィリップス製）を用いて、それぞれ、ハロゲンのピーク強度を測定し、標準試料とピーク強度比から、試料のハロゲン含有量を求めた。標準試料のハロゲン含有量は、標準試料を酸溶解後、化学滴定法により求めた。

25 実施例 1

〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕

炭酸バリウム（商品名“LC-1”、日本化学製、BET比表面積： $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と、二酸化チタン（商品名“PT-401M”、石原テクノ製、BE

T比表面積：20.7 m²/g、ルチル化率：50.7%)を、炭酸バリウムと二酸化チタンのモル比が1：1となるように、秤量した。あらかじめ、強熱減量(700℃に加熱して水分や揮発成分を除去したときの重量減少)を測定し、加熱により水分等の揮発による重量変化を補正した重量を秤量した。秤量した炭酸バリウムと二酸化チタン(合計1.1 kg)を、媒体(15 mmφ鉄芯入りプラスチックボール)を入れた内容積10 Lポリエチレン製ポットミルを用いて、20時間乾式混合した。混合物は、BET比表面積が13.8 m²/gであった。また、TG-DTAの結果、この混合物からチタン酸バリウムが生成する温度は820℃であった。

- 10 得られた混合物を、管状炉の石英ガラス製炉芯管(内容積：20 L)の中に置き、管内を窒素雰囲気にした後、昇温を開始した。温度が600℃になったとき、塩化水素3体積%—窒素97体積%のガスを導入して、700℃になるまで加熱を行った。次いで、空気雰囲気に切り替えて950℃まで昇温し、950℃で2時間保持して焼成を行った。加熱および焼成のとき、雰囲気の全圧力は大気圧(約0.1 MPa)であった。

焼成して得られた粉末を、0.8重量%炭酸水素アンモニウム水溶液に分散させた後、濾過することにより、洗浄した。洗浄した粉末を130℃で乾燥し、空气中900℃で3時間保持して再焼成した。

- 20 再焼成して得られた粉末を、媒体(15 mmφの鉄芯入りプラスチック製ボール)を入れた内容積10 Lポリエチレン製ポットを用いて、20時間粉碎して、チタン酸バリウム粉末を得た。このチタン酸バリウム粉末の物性を表1および表2に示す。

[チタン酸バリウム粉末の評価1]

- 25 前記のチタン酸バリウム粉末を、一軸プレスにより13 mmφの円筒に成形し、次いでこれを静水圧プレスにより成形圧1.5 t/cm²の条件で加圧した。得られた成形体を空气中、1100℃、3時間の条件で焼結して焼結体を得た。成形体の密度は、円筒の内径、外形および長さを測定して算出した体積と測定し

た重量から求めた。焼結体の密度は、水中アルキメデス法により求めた。

また、前記のチタン酸バリウム粉末 75 重量部に、エタノール 25 重量部、及び分散剤（商品名“SN-9228”、サンノブコ製）0.15 重量部を添加、
5 攪拌し、さらに超音波分散処理して、スラリーを得た。このスラリーの粘度を、
B 型粘度計を用いて No. 4 ローター、12 rpm の条件で測定した。これらの
結果を表 3 に示す。

〔チタン酸バリウム粉末の評価 2〕

前記のチタン酸バリウム粉末 100 重量部、溶媒（トルエン／エタノール＝1
10 : 9）100 重量部、および分散剤（商品名“SN-9228”、サンノブコ製）
1 重量部を、媒体（商品名“ハイプラボール”、鉄芯入りナイロン製ボール）
を入れたボールミルを用いて、2 時間混合して、スラリーを得た。このスラリー
をスリップキャストして得られた成形体を乾燥し、次いで空气中、1200℃で
15 3 時間焼結した。得られた焼結体は、密度が 5.75 g/cm³（理論密度の 9
5.6%）であった。また、焼結体の表面のうち、縦 5 mm、横 5 mm の範囲を
走査電子顕微鏡により観察した結果、大きさ 0.5 μm 以上の空孔や突起はなかつた。

実施例 2

20 実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、焼成温度を 950℃
から 900℃に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。
得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 1、表 2 に示す。また、このチタン酸
バリウム粉末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 1〕と同じ操
作を行って評価した。この結果を表 3 に示す。さらに、このチタン酸バリウム粉
25 末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 2〕と同じ操作を行って
評価した。このとき得られた焼結体は、密度が 5.69 g/cm³（理論密度の
94.6%）であり、その表面に、大きさ 0.5 μm 以上の空孔や突起はなかつた。

実施例 3

実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、焼成温度を 950℃ から 850℃に変更したこと、再焼成温度を 900℃から 1000℃に変更した
5 以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 1、表 2 に示す。また、このチタン酸バリウム粉末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 1〕と同じ操作を行って評価した。この結果を表 3 に示す。

10 実施例 4

実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、再焼成温度を 900℃から 950℃に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 1、表 2 に示す。また、このチタン酸バリウム粉末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 1〕と同じ
15 操作を行って評価した。この結果を表 3 に示す。

比較例 1

実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、加熱（および焼成）の雰囲気を変えて空気中に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 1、表 2 に示す。また、このチタン酸バリウム粉末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 1〕と同様に評価した。この結果を表 3 に示す。
20

比較例 2

25 〔チタン酸バリウム粉末の製造 II〕

二酸化チタン換算で 2.5 mol/L となるように、水で希釈した四塩化チタン水溶液（住友シチックス製）と、5 重量%水酸化ナトリウム水溶液を、pH コントローラーによって中和液の pH が 3.7~4.3 の範囲になるように調整し

ながら、氷で冷やしたイオン交換水 1 L に注液した。得られた水和二酸化チタンの沈殿物を、吸引濾過器を用いて濾過、洗浄した。この沈殿物を 110℃ で乾燥して得られた粉末は、BET 比表面積が 200～240 m²/g であった。

- 得られた沈殿物を、二酸化チタン換算で 15 g 秤量し、これにイオン交換水を
5 添加して懸濁液を得た。この懸濁液と水酸化バリウム 8 水和物（和光純薬工業製）を、原子比 Ba/Ti が 1.4 となるように、混合した。得られた混合物を、オートクレーブを用いて 150℃、1 時間水熱処理した。次いで、混合物中の固形物を濾過、洗浄し、110℃ で乾燥し、さらに空气中、600℃ で焼成してチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 1、表 2
10 に示す。また、このチタン酸バリウム粉末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 1〕と同様に評価した。この結果を表 3 に示す。

比較例 3

- 比較例 2 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 II〕において、焼成温度を 600℃
15 から 800℃ に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 1、表 2 に示す。また、このチタン酸バリウム粉末について、実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の評価 1〕と同様に評価した。この結果を表 3 に示す。

20 製造例 1

実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、焼成温度を 950℃ から 900℃ に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 4、表 5 に示す。

25 製造例 2

実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、加熱のときに導入するガスを塩化水素 3 体積%—窒素 97 体積%から、塩化水素 10 体積%—窒素 90 体積%に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得ら

れたチタン酸バリウム粉末の物性を表 4、表 5 に示す。

製造例 3

- 5 実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、焼成温度を 950℃ から 850℃に変更したこと、加熱（および焼成）の雰囲気を実空气中に変更した以外、同じ操作を行って粉末を得た。得られた粉末は、BaTiO₃ 単相ではなく、BaCO₃、BaO、TiO₂ の相が含まれていた。

製造例 4

- 10 実施例 1 の〔チタン酸バリウム粉末の製造 I〕において、焼成のときに導入するガスを空気から、塩化水素 3 体積%—窒素 97 体積%に変更した以外、同じ操作を行ってチタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の物性を表 4、表 5 に示す。この例では、焼成後の粉末に、塩化バリウムが含まれていた。

15

表1 チタン酸バリウム粉末の諸物性

	結晶相	c/a	平均粒子径d	BET比表面積	BET比表面積相当径D	d/D	粒子密度
			μm	m^2/g	μm		g/cm^3
実施例1	BaTiO ₃ 単相	1.0095	0.130	8.54	0.116	1.12	5.88
実施例2	BaTiO ₃ 単相	1.0089	0.130	8.65	0.115	1.13	5.86
実施例3	BaTiO ₃ 単相	1.0097	0.145	7.27	0.137	1.06	5.92
実施例4	BaTiO ₃ 単相	1.0095	0.185	6.49	0.153	1.20	5.95
比較例1	BaTiO ₃ 単相	1.0073	0.162	7.30	0.136	1.19	5.84
比較例2	BaTiO ₃ 単相	1.0007	0.131	11.1	0.090	1.46	5.76
比較例3	BaTiO ₃ 単相	1.0060	0.389	7.26	0.137	2.83	—

表2 チタン酸バリウム粉末の諸物性

	軽装嵩密度	重装嵩密度	原子比Ba/Ti	塩素含有量
	g/cm^3	g/cm^3		ppm
実施例1	1.61	2.04	1.000	26
実施例2	1.55	2.00	1.001	35
実施例3	1.44	2.00	0.998	46
実施例4	1.45	1.92	0.997	29
比較例1	1.40	1.78	0.998	—
比較例2	1.08	1.45	0.997	57
比較例3	1.07	1.45	0.997	—

表3 チタン酸バリウム粉末の評価結果

	成形密度	焼結密度	スラリー粘度
	g/cm ³	g/cm ³	mPa・s
実施例1	3.65	5.82	13160
実施例2	3.59	5.85	—
実施例3	—	5.92	—
実施例4	—	5.99	—
比較例1	3.39	4.94	—
比較例2	3.28	5.16	—
比較例3	3.50	4.98	26460

表4 チタン酸バリウム粉末の諸物性

	結晶相	c/a	平均粒子径d	BET比表面積	BET比表面積相当径D	d/D
			μm	m ² /g	μm	
製造例1	BaTiO ₃ 単相	1.0096	0.159	7.12	0.140	1.14
製造例2	BaTiO ₃ 単相	1.0083	0.160	7.19	0.139	1.15
製造例4	BaTiO ₃ 単相	1.0085	0.282	6.69	0.149	1.89

表5 チタン酸バリウム粉末の諸物性

	軽装嵩密度	重装嵩密度	原子比Ba/Ti	塩素含有量
	G/cm ³	g/cm ³		ppm
製造例1	1.47	2.00	0.998	—
製造例2	1.56	2.01	0.998	—
製造例4	1.33	1.88	0.996	260

請 求 の 範 囲

1. ペロブスカイト構造をもち、ペロブスカイト構造における a 軸と c 軸の長さの比 c/a が 1. 008 以上であり、かつ平均粒子径 d と、BET 比表面積相当径 D の比 d/D が 1 以上、1. 5 以下であるチタン酸バリウム粉末。
2. 平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 記載のチタン酸バリウム粉末。
3. 平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 以上である請求項 2 記載のチタン酸バリウム粉末。
4. 粒子の平均密度が 5.8 g/cm^3 以上である請求項 1 記載のチタン酸バリウム粉末
5. 軽装嵩密度が 1.4 g/cm^3 以上であり、かつ重装嵩密度が 1.8 g/cm^3 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載のチタン酸バリウム粉末。
6. 工程 (1) および (2) を含むチタン酸バリウム粉末の製造方法。
 - (1) チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を、ハロゲンを含むガス雰囲気下、約 200°C 以上、チタン酸バリウムが生成する温度未満の条件で加熱する工程、
 - (2) 加熱して得られた混合物を、ハロゲンを実質的に含まない雰囲気下、チタン酸バリウムが生成する温度以上の条件で焼成する工程。
7. 工程 (1) のハロゲンは、塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 6 記載の方法。
8. 工程 (1) のハロゲンは、塩素である請求項 7 記載の方法。
9. ハロゲンを含むガスは、分子状ハロゲン、ハロゲン化水素およびハロゲン化物から選ばれる請求項 7 または 8 記載の方法。
10. ハロゲンを含むガスは、分子状ハロゲンおよびハロゲン化水素から選ばれる請求項 9 記載の方法。
11. 工程 (1) の加熱雰囲気中のハロゲン濃度は、約 0.5 体積% 以上、約 50 体積% 以下である請求項 6 記載の方法。

12. 工程（1）の加熱雰囲気的全圧は、約0.1MPa以上、約1MPaである請求項6記載の方法。

13. 工程（2）で得られる粉末を、ハロゲンを実質的に含まない雰囲気下、800℃以上、1100℃以下の温度で再焼成する請求項6～12のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G23/00-57/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-167281 A (Kyocera Corp.), 11 June, 2002 (11.06.02), Detailed explanation, Par. Nos. [0021] to [0049]; table 1 (Family: none)	1-5 6-13
X A	JP 2002-60219 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; detailed explanation, Par. Nos. [0013] to [0039]; tables 1 to 7 (Family: none)	1-5 6-13
X A	JP 2001-316114 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 13 November, 2001 (13.11.01), Claims; detailed explanation, Par. Nos. [0041] to [0091]; tables 1 to 5 & EP 1130004 A1	1-5 6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2004 (30.07.04)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-211926 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; detailed explanation, Par. Nos. [0019] to [0064]; table 3 & EP 1205440 A1	1-5 6-13
A	JP 04-132614 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 06 May, 1992 (06.05.92), (Family: none)	1-13
A	JP 04-74715 A (Kabushiki Kaisha Koroido Research), 10 March, 1992 (10.03.92), (Family: none)	1-13
A	JP 63-236713 A (Teikoku Kako Kabushiki Kaisha), 03 October, 1988 (03.10.88), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01G23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01G23/00-57/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-167281 A (京セラ株式会社) 2002.06.11 詳細な説明の項【0021】欄～【0049】欄、【表1】 (ファミリーなし)	1-5 6-13
X A	JP 2002-60219 A (株式会社村田製作所) 2002.02.26 特許請求の範囲、詳細な説明の項【0013】欄～【0039】欄、【表1】～【表7】 (ファミリーなし)	1-5 6-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.2004

国際調査報告の発送日

17.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C. (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-316114 A (株式会社村田製作所) 2001. 11. 13 特許請求の範囲、詳細な説明の項【0041】欄～【0091】欄、【表1】～【表5】& EP 1130004 A1	1-5 6-13
X A	JP 2002-211926 A (戸田工業株式会社) 2002. 07. 31 特許請求の範囲、詳細な説明の項【0019】欄～【0064】欄、【表3】& EP 1205440 A1	1-5 6-13
A	JP 04-132614 A (株式会社村田製作所) 1992. 05. 06 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 04-74715 A (株式会社コロイドリサーチ) 1992. 03. 10 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 63-236713 A (帝国化工株式会社) 1988. 10. 03 (ファミリーなし)	1-13